

**IMAGE DISPLAY TUBE**

**Patent number:** JP10121041  
**Publication date:** 1998-05-12  
**Inventor:** MIKAMI MASAYOSHI; KIJIMA NAOTO; SHIMOMURA YASUO; MIURA CHISATO; NAKAMURA SHINICHIRO  
**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP.; KASEI OPTONIX CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C09K11/55; C09K11/78; H01J29/20; H01J31/10  
- **european:**  
**Application number:** JP19960272193 19961015  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP10121041**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an image display tube which has a phosphor film contg. a blue phosphor having a good color purity and  $\gamma$ -characteristics by using a phosphor contg. an alkaline earth metal, if necessary an alkali metal or Ag, Zr, or Hf, and oxygen.

**SOLUTION:** A phosphor used comprises an element selected from among Ca, Sr, and Ba; is necessary an element selected from among Li, Na, K, and Ag; Zr and/or Hf; and oxygen and, more specifically, has a compsn. pref. represented by the formula:  $(A_{1-x}Tm_x)ByM_zO_3$  (wherein A is Ca, Sr, or Ba; B is Li, Na, K, or Ag; M is Zr or Hf;  $0.00001 \leq z \leq 0.7$ ;  $0 \leq y \leq 0.7$ ; and  $0.5 \leq x \leq 1.5$ ). The phosphor provides a good blue color and a color purity unobtainable until now, and such characteristics can be further enhanced by using a Tm-derived blue component with a good color purity by an optical means such as a band filter.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-121041

(43)公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 9 K 11/55

11/78

H 0 1 J 29/20

31/10

識別記号

C P Q

C P Q

F I

C 0 9 K 11/55

11/78

H 0 1 J 29/20

31/10

C P Q

C P Q

A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平8-272193

(22)出願日

平成 8 年(1996)10月15日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(71)出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社

東京都港区芝公園一丁目 8 番12号

(72)発明者 三上 昌義

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 木島 直人

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 晴司

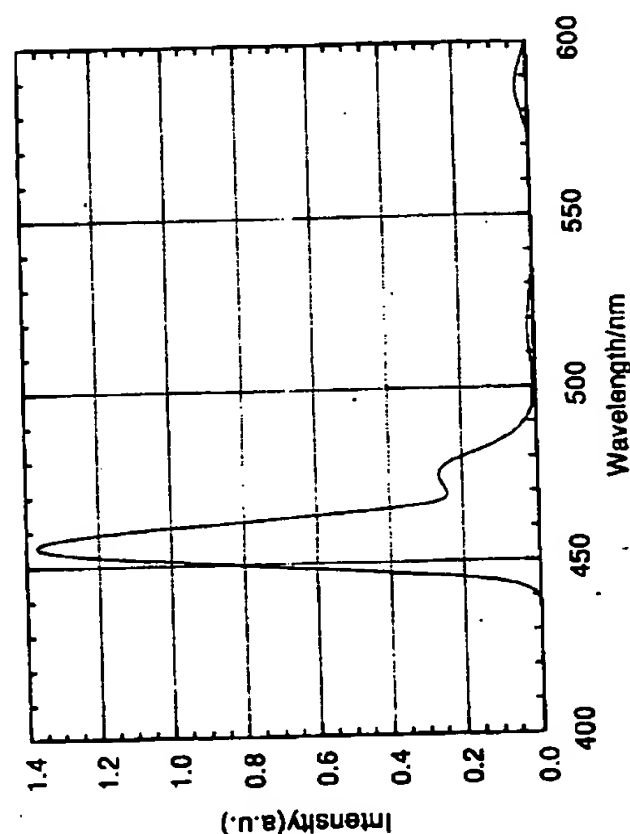
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 映像表示管

(57)【要約】

【構成】 一般式  $(A_{1-x-y}Tm_z)B_vM_zO_z$  で表され、AはCa、SrおよびBaのうち少なくとも一種、BはLi、Na、KおよびAgのうち少なくとも一種、MはZrおよびHfのうち少なくとも一種の元素を示し、式中x、yおよびzは、 $0.00001 \leq x \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.5$ の範囲である青色発光蛍光体を蛍光膜に含有することを特徴とする映像表示管。

【効果】 色純度がよく、電流輝度特性 ( $\gamma$ 特性) の良好な新規の青色発光蛍光体を含有する映像表示管が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) Ca、Sr、およびBaから成る群より選択される少なくとも一種の元素、(b) 必要に応じてLi、Na、K、およびAgから成る群より選択される少なくとも一種の元素、(c) Zrおよび/またはHf、および(d) 酸素から成る蛍光体を蛍光膜に含有することを特徴とする映像表示管。

【請求項2】 蛍光体が一般式  $(A_{1-x}Tm_x)B_xM_zO_y$  (式中、AはCa、Sr、およびBaから成る群より選択される少なくとも一種の元素を表し、BはLi、Na、K、およびAgから成る群より選択される少なくとも一種の元素を表し、MはZrおよび/またはHfを表し、xは  $0.00001 \leq x \leq 0.7$  の実数を表し、yは  $0 \leq y \leq 0.7$  の実数を表し、zは  $0.5 \leq z \leq 1.5$  の実数を表す) で表される組成を有することを特徴とする請求項1に記載の映像表示管。

【請求項3】 xが  $0.001 \leq x \leq 0.1$  の実数であることを特徴とする請求項2に記載の映像表示管。

【請求項4】 xが  $0.001 \leq x \leq 0.05$  の実数であることを特徴とする請求項3に記載の映像表示管。

【請求項5】 yが  $0.001 \leq y \leq 0.1$  の実数であることを特徴とする請求項2乃至4に記載の映像表示管。

【請求項6】 yが  $0.001 \leq y \leq 0.05$  の実数であることを特徴とする請求項5に記載の映像表示管。

【請求項7】 蛍光膜が更にZnS:Ag、Al蛍光体を含有することを特徴とする請求項1乃至6に記載の映像表示管。

【請求項8】 光学的手段によりTm由来の色純度のよい青色成分を取り出して用いることを特徴とする請求項1乃至7に記載の映像表示管。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子線、X線および紫外線等の励起によって青色発光を呈するトリウム付活ペロブスカイト型酸化物蛍光体を用いた映像表示管に関する。

## 【0002】

【従来の技術】テレビジョンの大型化に伴い、投写形テレビジョンが普及し始めている。投写形テレビジョンに用いられるブラウン管は、拡大投写する為、高輝度を必要とし、一般のテレビジョン用ブラウン管に比べて高い電流密度下で動作している。したがって、投写形テレビジョン用ブラウン管に使用される蛍光体は、一般に電流輝度特性(γ特性)がよいこと、長時間の励起に対して劣化しないこと、温度特性がよいことなどが要求される。

【0003】現在、投写形テレビジョン用ブラウン管に使用されている蛍光体としては、赤色としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>、緑色としてY<sub>2</sub>(Al、Ga)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:T

b<sup>3+</sup>、InBO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>、Y<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup>、Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Tb<sup>3+</sup>、LaOCl:Tb<sup>3+</sup>等、また、青色としてZnS:Ag、Alが用いられている。しかし、このうち青色発光蛍光体として唯一実用化されているZnS:Ag、Alは、他の色の蛍光体に比較して高電流密度域でのγ特性、すなわち入力する電流に対する出力が、入力する電流が大きくなると、単純に比例して増える直線から外れてしまうという好ましくない特性を示すため、電子ビームスポットのフォーカスをぼかして実質の電流密度を下げて赤や緑色にγ特性を合わせて実用化されているのが現状である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、ブラウン管の高精細化が進み、従来より各色とも電子ビームのスポットを絞る必要が生じてきている。即ち、ブラウン管の蛍光体膜面上の電流密度を増やす必要がある。そこで、γ特性のよい蛍光体が、特に青色で望まれている。本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものである。その目的は、トリウムを付活した新規ペロブスカイト型酸化物蛍光体を開発することによってγ特性が向上した青色蛍光体を蛍光膜に含有する映像表示管を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、(a) Ca、Sr、およびBaから成る群より選択される少なくとも一種の元素、(b) 必要に応じてLi、Na、K、およびAgから成る群より選択される少なくとも一種の元素、(c) Zrおよび/またはHf、および(d) 酸素から成る蛍光体を蛍光膜に含有することを特徴とする映像表示管に存する。

## 【発明の実施の形態】

【0006】本発明に用いる蛍光体は、具体的には、一般式  $(A_{1-x}Tm_x)B_xM_zO_y$  で表され、AはCa、SrおよびBaのうち少なくとも一種、BはLi、Na、KおよびAgのうち少なくとも一種、MはZrおよびHfのうち少なくとも一種の元素を示し、式中x、yおよびzは、 $0.00001 \leq x \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 0.7$ 、 $0.5 \leq z \leq 1.5$  の範囲である蛍光体であることが好ましい。

【0007】本発明において上述の蛍光体は他の既存の蛍光体、例えばZnS:Ag、Al等と混合して用いることも可能である。他の蛍光体の含有量は全体の半分以下とした場合に特に優れた特性が認められる。本発明はこれまでに得られていない色純度の良好な青色を提供することが長所の一つであり、バンドフィルター等の光学的手段によりTm由来の色純度のよい青色成分を取り出して用いることにより、この特性を更に増大させることができる。例えば、Tm由来の450nm近傍の純なる青色を透過させ、それより長波長の成分をカットするフィルターを用いることによりこれが実現できる。特に色

純度の劣る既存の蛍光体と混合して用いるときに有効である。本発明に用いる蛍光体は、次のようにして合成することができる。蛍光体原料として、

(1) アルカリ土類金属 (Ca, Sr, Ba) は、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等のアルカリ土類金属酸化物

(2) 酸化トリウム、硫酸トリウム、炭酸トリウム等のトリウム化合物

(3) アルカリ金属 (Na, K, Li) は、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等のアルカリ金属酸化物またはアルカリ金属塩化物

(4) 酸化銀、塩化銀、硝酸銀等の銀化合物

(5) 酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム

をそれぞれ得ようとする蛍光体のモル比に合わせ所定量秤量し、原料混合物を十分に混合する。

【0008】この混合物を常法に従い焼成、粉碎、水洗、乾燥を行って本発明に用いる蛍光体を得る。その一例としては、ルツボ等の耐熱容器に充填し、空気中もしくは酸化雰囲気中800~1600℃で1~12時間一回以上焼成する。この焼成物を粉碎、水洗、乾燥、篩を行えば、本発明に用いる青色発光のペロブスカイト型酸化物蛍光体を得ることができる。

【0009】

【作用】図1に電子線励起下でのTm<sup>3+</sup>イオン特有の線状発光スペクトルを(Sr<sub>0.99</sub>, Tm<sub>0.01</sub>)Na<sub>0.99</sub>HfO<sub>3</sub>、蛍光体を代表例として示す。他の本発明における蛍光体もほぼ同様の発光スペクトルを示した。図2に比較のために現用のZnS:Ag, Alの発光スペクトルを示す。また、図3にこの蛍光体の結晶構造を確認した粉末X線回折図を示す。

【0010】図4曲線bは、(Sr<sub>0.99</sub>, Tm<sub>0.01</sub>)Na<sub>0.99</sub>HfO<sub>3</sub>、蛍光体の電子線励起下でのγ特性を示した。また、図4曲線aは現用のZnS:Ag, Alのγ特性を示した。但し、温度上昇の差を除くため、蛍光体表面温度を100℃以下に制御して測定した。図1、図2、図4より、本蛍光体はZnS:Ag, Alより色純度のよい(色度座標y値が小さい)線状発光を示し、また、γ特性がよい蛍光体であることが分かる。

【0011】なお、一般式(A<sub>1-x</sub>, Tm<sub>x</sub>)B<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub>で表される上述の蛍光体においては、Tmの好ましい含有量は、0.00001 ≤ x ≤ 0.7であり、より好ましくは、xが0.001 ≤ x ≤ 0.1であり、更に好ましくは0.001 ≤ x ≤ 0.05である。xが多すぎると濃度消光を生じやすく、また、少なすぎると、やはり発光が弱い。一方、Bの含有量は0 ≤ y ≤ 0.7が好ましく、多すぎると、不純物が増加して発光が悪くなり、また、電荷補償の目的からBは含有されていることが好ましく、0.001 ≤ y ≤ 0.1の範囲が特に好ましい。更には0.001 ≤ y ≤ 0.05が好ましい。Mの含有量は通常1であるが、0.5 ≤ z ≤ 1.5の範囲

でもよい。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

【表1】

SrCO <sub>3</sub>	: 2.0227g
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: 0.0270g
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: 0.0074g
HfO <sub>2</sub>	: 2.9429g

【0013】上記原料をエタノールを使用して湿式で混合し、乾燥し、アルミナ製るつぼに充填した後、空気中において1600℃で2時間焼成した。得られた焼成物を粉碎、水洗、乾燥、篩を行い蛍光体を得た。この蛍光体の組成は、(Sr<sub>0.99</sub>, Tm<sub>0.01</sub>)Na<sub>0.99</sub>HfO<sub>3</sub>であり、電子線励起下で図1に記載の発光スペクトルと図4の曲線bに示すγ特性を示した。また、この蛍光体の色度座標値は、x=0.152およびy=0.047であり、ZnS:Ag, Alの色度座標値x=0.141とy=0.071と比較してy値が小さく、色純度がよいことが分かった。図1および図2からもわかるように本発明に用いる蛍光体は発光半値幅が狭いので、この蛍光体を投写型テレビジョンに使用した場合にはスクリーン上に投写された走査線の色収差が少なく画像の解像度が向上する。

実施例2

実施例1の蛍光体が147nm光源励起により発光したときに示す色度座標値は、x=0.163、y=0.059であり、通常PDPに用いられるバリウムアルミニウムマグネシウムオキサイドの色度座標値x=0.144、y=0.074と比較してy値が小さく色純度がよいことがわかった。

実施例3

(Ca<sub>0.99</sub>, Tm<sub>0.01</sub>)Na<sub>0.99</sub>HfO<sub>3</sub>を用いたところ、色度座標値はx=0.170、y=0.080を示し、良好な色純度であった。

【0014】

【発明の効果】本発明を採用することにより、色純度がよく、γ特性のよい青色蛍光体を蛍光膜に含有する映像表示管が得られ、陰極線管、投射管、PDP用等の映像表示管に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の(Sr<sub>0.99</sub>, Tm<sub>0.01</sub>)Na<sub>0.99</sub>HfO<sub>3</sub>、蛍光体の電子線励起発光スペクトル図。

【図2】周知のZnS:Ag, Al蛍光体の電子線励起発光スペクトル図。

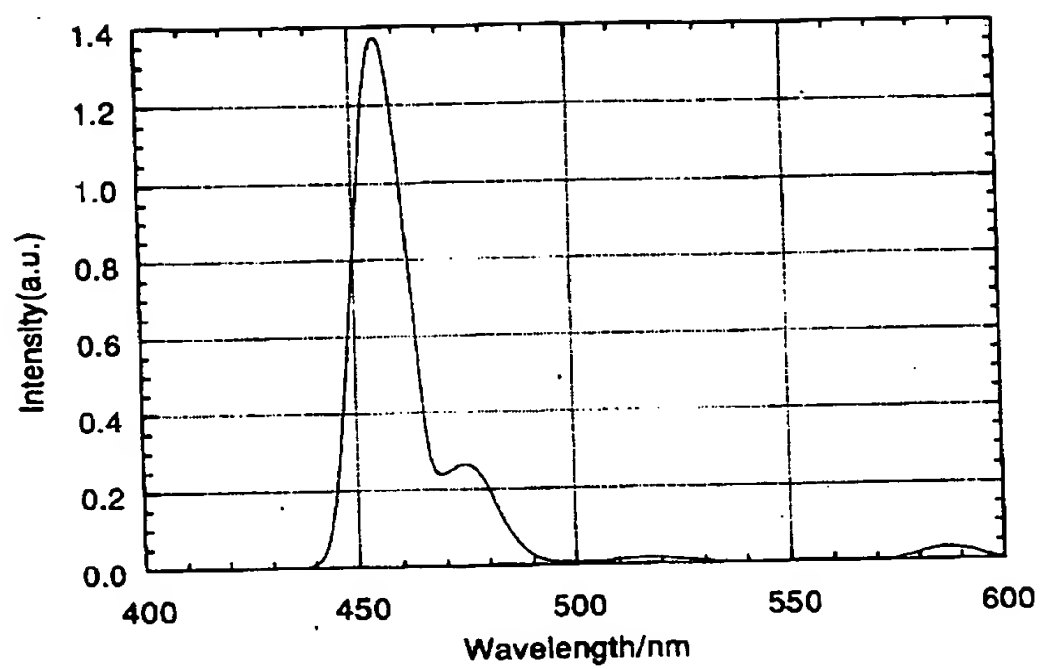
【図3】本発明の(Sr<sub>0.99</sub>, Tm<sub>0.01</sub>)Na<sub>0.99</sub>HfO<sub>3</sub>、蛍光体の結晶構造を確認した粉末X線回折図。

【図4】蛍光体の電子線電流密度と発光強度の関係を示した図。

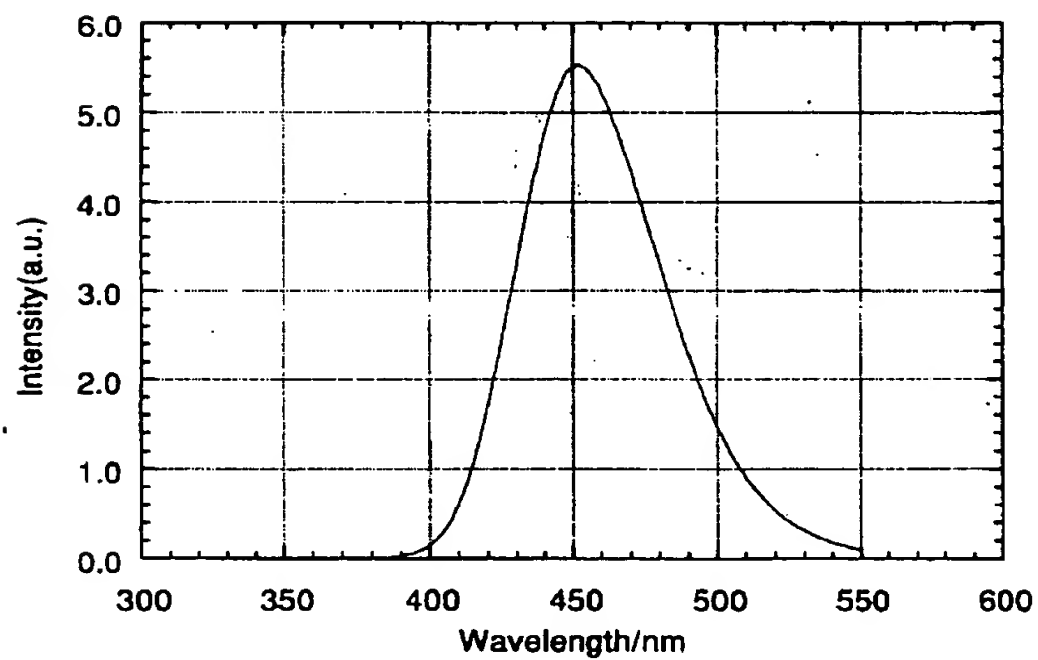
【符号の説明】

- a 従来のZnS:Ag, Al蛍光体 \* 蛍光体  
 b 本発明の $(\text{Sr}_{0.99}\text{Tm}_{0.01})\text{Na}_{0.01}\text{HfO}_3$  \*

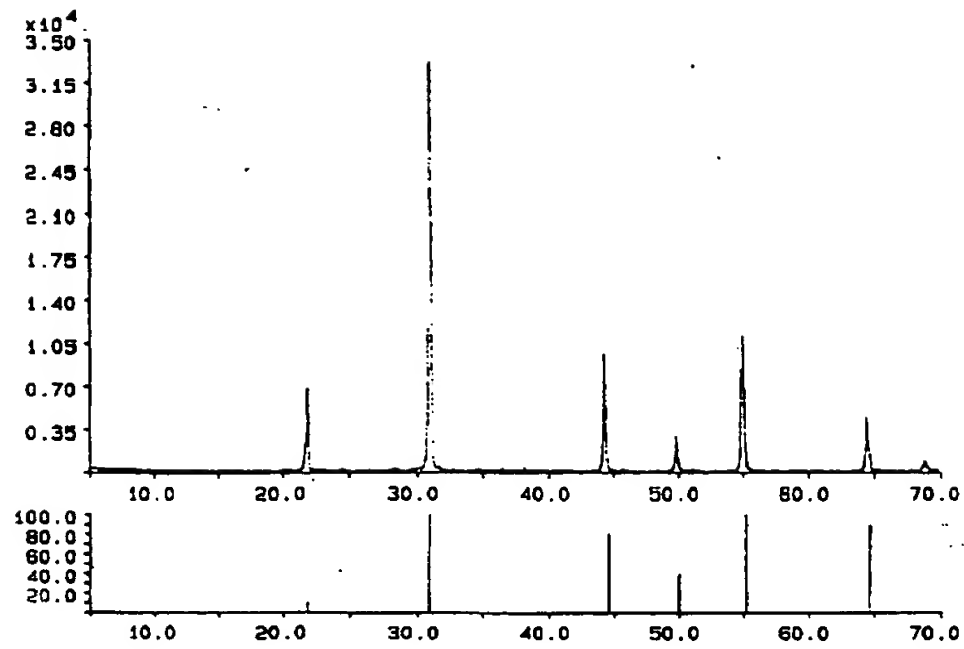
【図1】



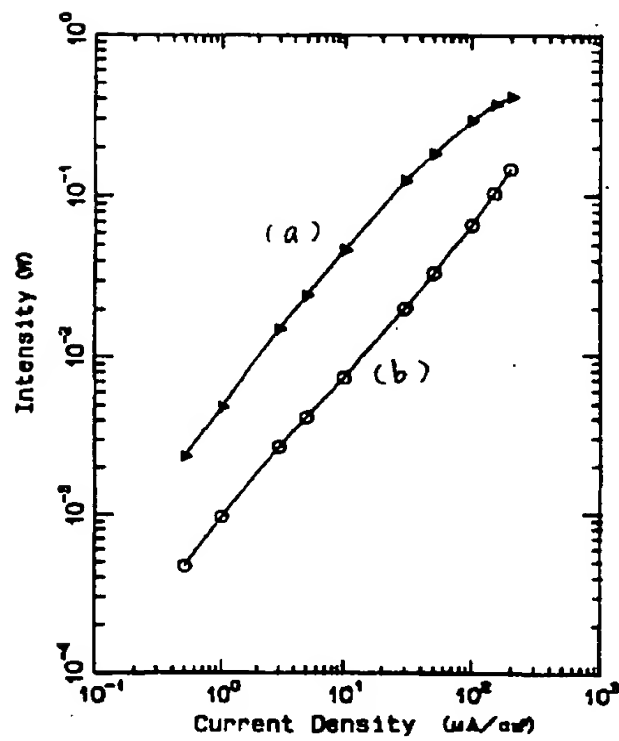
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 下村 康夫  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 三浦 千里  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 中村 振一郎  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内